

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

JC927 U.S. PRO
10/015564
12/17/01


別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて #2
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年 4月 3日

出願番号
Application Number:

特願2001-104281

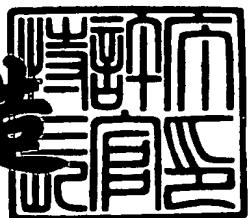
出願人
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2001年 8月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3072624

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2001-042

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D163/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

【氏名】 沢名 貴昭

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

【氏名】 木原 秀太

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代表者】 大平 晃

【電話番号】 03-3283-5121

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスバリア性積層フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2つの外層をそれぞれ構成する可撓性ポリマーフィルム層と、少なくとも1層の中間層を構成するガスバリア層を含むガスバリア性積層フィルムであって、①該ガスバリア層がエポキシ樹脂をエポキシ樹脂硬化剤により硬化させたフィルム層であり、②該ガスバリア層の少なくともいずれか一方の面が可撓性ポリマーフィルム層と直接または印刷層を介して接しており、且つ、③該ガスバリア層の温度23°C、相対湿度60%条件下における酸素透過係数が $0.2 \text{ cc-mm/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることを特徴とするガスバリア性積層フィルム。

【請求項2】 2つの外層をそれぞれ構成する可撓性ポリマーフィルム層と、少なくとも1層の中間層を構成するガスバリア層を含むガスバリア性積層フィルムであって、①該ガスバリア層がエポキシ樹脂をエポキシ樹脂硬化剤により硬化させたフィルム層であり、②該ガスバリア層の少なくともいずれか一方の面が可撓性ポリマーフィルム層と直接または印刷層を介して接しており、且つ、③該積層フィルムの温度23°C、相対湿度60%条件下における酸素透過率が $20 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることを特徴とするガスバリア性積層フィルム。

【請求項3】 2つの外層をそれぞれ構成する可撓性ポリマーフィルム層と、少なくとも1層の中間層を構成するガスバリア層を含むガスバリア性積層フィルムであって、①該ガスバリア層がエポキシ樹脂をエポキシ樹脂硬化剤により硬化させたフィルム層であり、②該エポキシ樹脂硬化剤が下記の(A)と(B)の反応生成物、または(A)、(B)および(C)の反応生成物であり、且つ、③該ガスバリア層の少なくともいずれか一方の面が可撓性ポリマーフィルム層と直接または印刷層を介して接することを特徴とするガスバリア性積層フィルム。

(A)メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミン

(B)ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物

(C)炭素数1～8の一価カルボン酸および／またはその誘導体

【請求項4】 エポキシ樹脂硬化剤がメタキシリレンジアミンと、アクリル酸、

メタクリル酸および/またはそれらの誘導体との反応生成物である請求項3に記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項5】エポキシ樹脂がメタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂、1,3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂、パラアミノフェノールのトリグリシジル型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、レゾルシノールのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1つである請求項3または4に記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項6】エポキシ樹脂がメタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂である請求項3または4に記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項7】可撓性ポリマーフィルム層の少なくとも1層がポリオレフィンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリアミドフィルムから選ばれる少なくとも1つである請求項1～6のいずれかに記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項8】可撓性ポリマーフィルム層の少なくとも1層がヒートシール性を有するポリマーフィルムである請求項1～7のいずれかに記載のガスバリア性積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は各種ガスの遮蔽による内容物の保存を目的とした食品や医薬品などの包装材料に使用されるガスバリア性積層フィルムおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、内容物保存を目的とした包装材料には、透明性、軽量性、経済性等の理由からプラスチックフィルムや容器の使用が主流になっている。食品、医薬品、化粧品などの包装に用いられるプラスチックフィルムの要求性能としては、各種

ガスに対するバリア性、透明性、耐レトルト処理性、耐衝撃性、柔軟性、ヒートシール性などが挙げられるが、内容物の性能あるいは性質を保持するという目的から、高温度下やレトルト処理後などの条件下も含めた酸素および水蒸気に対する高いバリア性が特に要求されている。

【0003】

このようなガスバリア性包装材料は、通常、基材となる可撓性ポリマーフィルム層、ガスバリア層、シーラント層となる可撓性ポリマーフィルム層などの各材料を積層させることにより構成されている。これらのうち、ガスバリア層を形成するガスバリア性材料としてはポリ塩化ビニリデン (PVDC) コートおよびフィルム、エチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVOH樹脂) フィルム、メタキシリレンアジパミドフィルム、アルミナ (Al_2O_3) やシリカ (Si) などを蒸着した無機蒸着フィルム、ポリビニルアルコール (PVA) コート、組成物中のアミン窒素含有率を高くしたエポキシコート (特公平7-91367号および特公平7-91368号) などが知られており、その特性に応じて内容物の種類や用途別に使い分けられている。しかし、これらのガスバリア性材料の各種可撓性ポリマーフィルムへの接着性は必ずしも良好なものではないことから、ガスバリア層にシーラント層となる可撓性ポリマーフィルム層を積層する際などには、ガスバリア層に接着剤を塗布してシーラント層を接着させるドライラミネート法や、必要に応じてガスバリア層にアンカーコート剤を塗布し、その上にシーラント層となる溶融したポリマー層を圧着してフィルム状に積層させる押出しラミネート法などが用いられている。これらの方で使用する接着剤には、接着性能が高い点から、水酸基等の活性水素基を有する主剤とイソシアネート基を有する硬化剤からなる二液型ポリウレタン系接着剤が主に使用されている (例えば、特開平9-316422)。すなわち、従来の包装材料用ガスバリア性積層フィルムは、ガスバリア層とシーラント層となる可撓性ポリマーフィルム層との接着を補うために、ガスバリア層とシーラント層となる可撓性ポリマーフィルム層との間に、接着剤層やアンカーコート層などの接着の役割を担う層を別途設ける必要があり、経済性や製造工程での作業性などの面で不利を被るものであった。また、二液型ポリウレタン系接着剤によりラミネートを行う場合には、十分な接着性を確保するために張り合わせ後にエージン

グによる後硬化を行う必要があるが、一般にポリウレタン系接着剤の硬化反応はそれほど速いものではないことから、そのエージング時間は1日～5日間と非常に長いものであった。さらに、硬化後に未反応のイソシアネート基が残存した場合には、特に食品包装材料用途においては安全衛生面上好ましくなく、またこの残存イソシアネート基は大気中の水分と反応して二酸化炭素を発生することから積層フィルム内に気泡が発生する等の問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、上記問題点を解決し、ガスバリア性に加え、透明性、耐衝撃性、耐レトルト処理性、ヒートシール性などの諸性能に優れ、内容物の保存を目的とした食品や医薬品などの包装材料に使用されるガスバリア性積層フィルムを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、ある特定のエポキシ樹脂より形成される硬化物をガスバリア層として用いることによりガスバリア性、層間接着性、および透明性、耐レトルト処理性、耐衝撃性などの諸性能に優れた積層フィルムが得られることを見出し、本発明に至った。

すなわち本発明は、（1）2つの外層をそれぞれ構成する可撓性ポリマーフィルム層と、少なくとも1層の中間層を構成するガスバリア層を含むガスバリア性積層フィルムであって、①該ガスバリア層がエポキシ樹脂をエポキシ樹脂硬化剤により硬化させたフィルム層であり、②該ガスバリア層の少なくともいずれか一方の面が可撓性ポリマーフィルム層と直接または印刷層を介して接しており、且つ、③該ガスバリア層の温度23°C、相対湿度60%条件下における酸素透過係数が0.2 cc-mm/m²·day·atm以下であることを特徴とするガスバリア性積層フィルム、

（2）2つの外層をそれぞれ構成する可撓性ポリマーフィルム層と、少なくとも1層の中間層を構成するガスバリア層を含むガスバリア性積層フィルムであって、①該ガスバリア層がエポキシ樹脂をエポキシ樹脂硬化剤により硬化させたフィルム層であり、②該ガスバリア層の少なくともいずれか一方の面が可撓性ポリマ

ーフィルム層と直接または印刷層を介して接しており、且つ、③該積層フィルムの温度23°C、相対湿度60%条件下における酸素透過率が $20 \text{ cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることを特徴とするガスバリア性積層フィルム、および(3)2つの外層をそれぞれ構成する可撓性ポリマーフィルム層と、少なくとも1層の中間層を構成するガスバリア層を含むガスバリア性積層フィルムであって、①該ガスバリア層がエポキシ樹脂をエポキシ樹脂硬化剤により硬化させたフィルム層であり、②該エポキシ樹脂硬化剤が下記の(A)と(B)の反応生成物、または(A)、(B)および(C)の反応生成物であり、且つ、③該ガスバリア層の少なくともいずれか一方の面が可撓性ポリマーフィルム層と直接または印刷層を介して接することを特徴とするガスバリア性積層フィルムに関するものである。

(A)メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミン

(B)ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物

(C)炭素数1~8の一価カルボン酸および/またはその誘導体

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明のガスバリア性積層フィルムを構成する可撓性ポリマーフィルム層はガスバリア層を保持する基材フィルム層、包装材料を形成する際にヒートシール部位となるシーラント層などの役割に分類することができる。これらのフィルム層はその役割に応じて強度や融点などの要求性能値が異なるため、以下にそれについて詳細に説明する。

【0007】

基材フィルム層となる可撓性ポリマーフィルムフィルム層としては、ガスバリア層を保持し得るものであればいずれのものでも使用することができ、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系フィルム、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系フィルム、ナイロン6、ナイロン6,6などのポリアミド系フィルム、ポリ(メタ)アクリル系フィルム、ポリスチレン系フィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物(EVOH)系フィルム、ポリビニルアルコール系フィルムなどが挙げられる。この中でもポリオレフィン系フィルム、

ポリエステル系フィルム、ポリアミド系フィルムがより好ましい。

これらのフィルムは、一軸ないし二軸方向に延伸されているものでもよく、その厚さとしては10~300 μm 程度、好ましくは10~100 μm 程度が実用的である。

【0008】

基材となる可撓性ポリマーフィルム層の表面には、膜切れやはじきなどの欠陥のないガスバリア層が形成されるように火炎処理やコロナ放電処理などの各種表面処理が実施されることが望ましい。このような処理は基材となる可撓性ポリマーフィルム層に対するガスバリア層の良好な接着を促進する。また、基材となる可撓性ポリマーフィルム層の表面に適切な表面処理がなされた後で、必要に応じて印刷層を設けることもできる。印刷層を設ける際には、グラビア印刷機、フレキソ印刷機、オフセット印刷機等の従来のポリマーフィルムへの印刷に用いられてきた一般的な印刷設備が同様に適用され得る。また、印刷層を形成するインキについても、アゾ系、フタロシアニン系などの顔料、ロジン、ポリアミド樹脂、ポリウレタンなどの樹脂、メタノール、酢酸エチル、メチルエチルケトンなどの溶剤等から形成される従来のポリマーフィルムへの印刷層に用いられてきたインキが同様に適用され得る。

【0009】

シーラント層となる可撓性ポリマーフィルム層は基材となる可撓性ポリマーフィルム層の説明で挙げられたポリマーフィルムから同様に選択し得るが、ヒートシール性を考慮した場合は、ポリエチレンフィルムやポリプロピレンフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのポリオレフィン系フィルムがより好ましい。

これらのフィルムの厚さは、10~300 μm 程度、好ましくは10~100 μm 程度が実用的であり、フィルムの表面には火炎処理やコロナ放電処理などの各種表面処理が実施されていてもよい。このような処理はシーラント層となる可撓性ポリマーフィルム層に対するガスバリア層の良好な接着を促進する。

【0010】

本発明におけるガスバリア層は、エポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤により形成される。

このガスバリア層の温度23°C、相対湿度60%条件下における酸素透過係数 (P) は0.2 cc-mm/m²·day·atm以下である。

$$1/R = 1/R_n (n=1,2,\dots) + DFT/P$$

ここで、R = 積層フィルムの酸素透過率 (cc/m² · day · atm)

R_n(n=1,2,...) = 各基材フィルムの酸素透過率 (cc/m² · day · atm)

DFT = ガスバリア層の厚み (mm)

P = ガスバリア層の酸素透過係数 (cc-mm/m²·day·atm)

また、本発明のガスバリア性積層フィルムの温度23°C、相対湿度60%条件下における酸素透過率は20 cc/m²·day·atm以下である。

以下に、エポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤について詳細に説明する。

【001.1】

エポキシ樹脂は飽和または不飽和の脂肪族化合物や脂環式化合物、芳香族化合物、あるいは複素環式化合物のいずれであってよいが、高いガスバリア性の発現を考慮した場合には芳香環を分子内に含むエポキシ樹脂が好ましい。

具体的にはメタキシリレンジアミンのテトラグリジルアミン型エポキシ樹脂、1,3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンのテトラグリジルアミン型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンのテトラグリジルアミン型エポキシ樹脂、パラアミノフェノールのトリグリジル型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのジグリジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールFのジグリジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、レゾルシノールのジグリジルエーテル型エポキシ樹脂などが使用できるが、メタキシリレンジアミンのテトラグリジルアミン型エポキシ樹脂を主成分として使用することが特に好ましい。

さらに、柔軟性や耐衝撃性、耐温熱性などの諸性能を向上させるために、上記の種々のエポキシ樹脂を適切な割合で混合して使用することもできる。

【001.2】

エポキシ樹脂硬化剤は、ポリアミン類、フェノール類、酸無水物またはカルボン酸類などの一般に使用され得るエポキシ樹脂硬化剤が同様に使用することができる。これらのエポキシ樹脂硬化剤は飽和または不飽和の脂肪族化合物や脂環式

化合物、芳香族化合物、あるいは複素環式化合物のいずれであってよく、積層フィルムの使用用途およびその用途における要求性能に応じて選択することが可能である。

【0013】

具体的には、ポリアミン類としてはエチレジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンなどの脂肪族アミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミンなどの芳香環を有する脂肪族アミン、1,3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、イソフォロンジアミン、ノルボルデニジアミンなどの脂環式アミン、ジアミノジフェニルメタン、メタフェニレンジアミンなどの芳香族アミン、およびこれらを原料とするエポキシ樹脂またはモノグリシジル化合物との変性反応物、エピクロロヒドリンとの変性反応物、およびこれらのポリアミン類との反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物との反応生成物、およびこれらのポリアミン類との反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物と、炭素数1～8の一価のカルボン酸および／またはその誘導体との反応生成物などが使用できる。

【0014】

フェノール類としてはカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノンなどの多置換基モノマー、およびレゾール型フェノール樹脂などが挙げられる。

酸無水物またはカルボン酸類としてはドデセニル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物などの脂肪族酸無水物、（メチル）テトラヒドロ無水フタル酸、（メチル）ヘキサヒドロ無水フタル酸などの脂環式酸無水物、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの芳香族酸無水物、およびこれらのカルボン酸などが使用できる。

【0015】

高いガスバリア性および可撓性ポリマーフィルムとの良好な接着性の発現を考慮した場合には、メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミンと、該ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少な

くとも1つのアシル基を有する多官能性化合物との反応生成物、および該ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物と、炭素数1～8の一価のカルボン酸および／またはその誘導体との反応生成物を主成分とすることが特に好ましい。

ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、こはぐ酸、リンゴ酸、酒石酸、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸などのカルボン酸およびそれらの誘導体、例えばエステル、アミド、酸無水物、酸塩化物などが挙げられ、特にアクリル酸、メタクリル酸およびそれらの誘導体が好ましい。

また、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、グリコール酸、安息香酸などの炭素数1～8の一価のカルボン酸およびそれらの誘導体、例えばエステル、アミド、酸無水物、酸塩化物などを上記多官能性化合物と併用して開始ポリアミンと反応させてもよい。

また、メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミンと、該ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物との反応における反応比は、ポリアミン成分に対する多官能性化合物のモル比が0.3～0.95の範囲が好ましい。

反応により導入されるアミド基部位は高い凝集力を有しており、エポキシ樹脂硬化剤中に高い割合でアミド基部位が存在することにより、より高い酸素バリア性および可撓性ポリマーフィルムへの良好な接着強度が得られる。さらに、柔軟性や耐衝撃性、耐湿熱性などの諸性能を向上させるために、上記の種々のエポキシ樹脂硬化剤を適切な割合で混合して使用することもできる。

【0016】

本発明においてガスバリア層を形成するエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤の配合割合については、一般にエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との反応によりエポキシ樹脂硬化物を作製する場合の標準的な配合範囲であってよい。具体的には、エポキシ樹脂中のエポキシ基の数に対するエポキシ樹脂硬化剤中の活性水素数の比が0.5～5.0、好ましくは0.8～3.0の範囲である。

【0017】

本発明におけるガスバリア層は、エポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤からなるエポキシ樹脂組成物を塗膜形成成分とする塗布液を調整し、該塗布液を基材となる可撓性ポリマーフィルム等の表面に塗布後、必要により乾燥あるいは熱処理することにより形成される。塗布液の調整の際には、そのエポキシ樹脂硬化物を得るのに十分なエポキシ樹脂組成物の濃度で実施されるが、これは開始材料の選択により変化し得る。すなわち、エポキシ樹脂組成物の濃度は選択した材料の種類およびモル比などにより、溶剤を用いない場合から、ある種の適切な有機溶媒および／または水を用いて約5重量%程度の組成物濃度にする場合までの様々な状態をとり得る。

適切な有機溶媒としては、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-プロポキシ-2-プロパノールなどのグリコールエーテル類、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノールなどのアルコール類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒、トルエン、キシレン、酢酸エチルなどの非水溶性系溶媒などが挙げられるが、メタノール、酢酸エチルなどの比較的低沸点溶媒がより好ましい。

【0018】

塗布液を基材となる可撓性ポリマーフィルムに塗布する場合においては、基材の表面の湿潤を助けるために、本発明の塗布液の中に、シリコンあるいはアクリル系化合物といった湿潤剤を添加しても良い。適切な湿潤剤としては、ビックケミー社から入手しうるBYK331、BYK333、BYK348、BYK381などがある。これらを添加する場合には、硬化反応物（ガスバリア層）の全重量を基準として0.01重量%～2.0重量%の範囲が好ましい。

【0019】

また、本発明のガスバリア性積層フィルムのガスバリア性、耐衝撃性などの諸性能を向上させるために、エポキシ樹脂組成物の中にシリカ、アルミナ、マイカ

、タルク、アルミニウムフレーク、ガラスフレークなどの無機フィラーを添加しても良い。フィルムの透明性を考慮した場合には、このような無機フィラーが平板状であることが好ましい。これらを添加する場合には、硬化反応物の全重量を基準として0.01重量%～10.0重量%の範囲が好ましい。

【0020】

本発明の塗布液を基材となる可撓性ポリマーフィルム等に塗布する際の塗装形式としては、ロール塗布やスプレー塗布、エアナイフ塗布、浸漬、はけ塗りなどの一般的に使用される塗装形式のいずれも使用され得る。この中でもロール塗布またはスプレー塗布が好ましい。例えば、硬化性塗料成分を塗布するための一般的なロールコートあるいはスプレー技術および設備が適用され得る。

【0021】

塗布液を基材となる可撓性ポリマーフィルム等に塗布、乾燥・熱処理した後のガスバリア層の厚さは0.1～100μm、好ましくは0.5～10μmが実用的である。0.1μm未満では十分なガスバリア性が発揮し難く、一方100μmを超えるとその膜厚にムラが生じる。

【0022】

本発明のガスバリア性積層フィルムは、該積層フィルムを構成する可撓性ポリマーフィルムとガスバリア層が直接または印刷層を介して接することを特徴としている。すなわち、基材となる可撓性ポリマーフィルムまたは印刷層を積層した基材となる可撓性ポリマーフィルムの表面に、接着剤層やアンカーコート層を介すことなくガスバリア層が設けられ、さらにガスバリア層の表面に、接着剤層やアンカーコート層を介すことなく新たな可撓性ポリマーフィルムが積層される。また、必要に応じてアルミなどの金属層や、酸素吸収層、紙（カートン層）などをさらに積層させることもできる。接着剤やアンカーコート層を介することなく、可撓性ポリマーフィルムとガスバリア層の間に良好な接着強度が発現するのは、ガスバリア層を形成するエポキシ樹脂硬化物中に存在する多くの官能基が可撓性ポリマーフィルムの表面と強く相互作用するためである。また、本発明のガスバリア層を形成するエポキシ樹脂硬化物は、韌性、耐湿熱性に優れることから、耐衝撃性、耐レトルト処理性などに優れたガスバリア性積層フィルムが得ら

れる。

【0023】

シーラント層となる可撓性ポリマーフィルム層をはじめとする可撓性ポリマーフィルム層をガスバリア層の表面に積層する場合においては、ドライラミネート、押出しラミネート等公知のラミネート法を用いることが可能である。すなわち、ドライラミネート法の場合には、基材となる可撓性ポリマーフィルムにガスバリア層となるエポキシ樹脂組成物を塗膜形成成分とする塗布液を塗布後、溶剤を乾燥させ直ちにその表面に新たな可撓性ポリマーフィルムを貼り合わせることにより積層フィルムを得ることができる。この場合、ラミネート後に必要に応じて室温～140℃で5秒～2日程度の後硬化をすることが望ましい。

【0024】

また、押出しラミネート法の場合には、基材となる可撓性ポリマーフィルムにガスバリア層となるエポキシ樹脂組成物を塗膜形成成分とする塗布液を塗布後、室温～140℃で溶剤の乾燥、硬化反応を行ないガスバリア層を形成させた後に、押出し機により溶融させたポリマー材料をラミネートすることができる。これらの工程およびその他のラミネート法は必要に応じて組み合わせることも可能であり、用途や形態に応じて積層フィルムの層構成は変化し得る。

【0025】

以下に本発明の実施例を紹介するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

【0026】

エポキシ樹脂硬化剤A

反応容器に1molのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下60℃に昇温し、0.67molのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下した。滴下終了後120℃で1時間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら3時間で180℃まで昇温した。100℃まで冷却し、固体分濃度が70重量%になるように所定量のメタノールを加え、エポキシ樹脂硬化剤Aを得た。

【0027】

エポキシ樹脂硬化剤B

反応容器に1molのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下60℃に昇温し、0.50molのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下した。滴下終了後120℃で1時間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら3時間で180℃まで昇温した。100℃まで冷却し、エポキシ樹脂硬化剤Bを得た。

【0028】

エポキシ樹脂硬化剤C

反応容器に1molのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下120℃に昇温し、0.50molのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下し、120℃で0.5時間攪拌した。さらに0.17molのリンゴ酸を少量ずつ添加し、0.5時間攪拌した。生成する水およびメタノールを留去しながら3時間で180℃まで昇温した。100℃まで冷却し、固体分濃度が70重量%になるように所定量のメタノールを加え、エポキシ樹脂硬化剤Cを得た。

【0029】

エポキシ樹脂硬化剤D

反応容器に1molのテトラエチレンペニタミンを仕込んだ。窒素気流下100℃に昇温し、0.4molのビスフェノールAのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製；エピコート828）を1時間かけて滴下し、さらに2時間攪拌した。固体分濃度が40重量%になるように所定量のメタノールを加え、エポキシ樹脂硬化剤Dを得た。

【0030】

また、ガスバリア性、ラミネート強度等の評価方法は以下の通りである。

〈酸素透過率 (cc/m² · day · atm) 〉

酸素透過率測定装置（モダンコントロール社製、OX-TRAN10/50A）を使用して、積層フィルムの酸素透過率を23℃、相対湿度60%の条件下で測定した。また、高温度下での酸素透過率については23℃、相対湿度80%、90%の各条件下で測定した。

〈耐衝撃性（ゲルボー処理後の酸素透過率 (cc/m² · day · atm) ）〉

ゲルボーフレックスステスター（理学工業社製）を用いて360度のひねりを50回加えた積層フィルムの酸素透過率を23℃、相対湿度60%の条件下で測定した。

〈レトルト処理後の酸素透過率 (cc/m²・day・atm) 〉

Retort Food Autoclave (Tomy社製) を用いて121°Cで30分間レトルト処理を施した積層フィルムの酸素透過率を23°C、相対湿度60%の条件下で測定した。

〈水蒸気透過率 (g/m²・day) 〉

JISZ-0208に指定されている方法を用い、積層フィルムの水蒸気透過率を40°C、相対湿度90%の条件下で測定した。

〈外観〉

積層フィルムの外観を目視で判定した。

〈ラミネート強度 (g/15mm) 〉

JISK-6854に指定されている方法を用い、積層フィルムのラミネート強度をT型剥離試験により100mm/minの剥離速度で測定した。

〈ヒートシール強度 (kg/15mm) 〉

ヒートシール処理器（東洋精機製作所製、熱傾斜試験機）を使用して、150°C、2kg/cm²、1秒の処理条件でヒートシール処理を行なった積層フィルムの試験片を100mm/minの引張り速度で評価した。

【0031】

実施例1

メタキシリレンジアミンのテトラグリジルアミン型エポキシ樹脂（三菱ガス化学（株）製； TETRAD-X）を50重量部およびエポキシ樹脂硬化剤Aを90重量部含むメタノール/酢酸エチル=1/1溶液（固体分濃度；30重量%）を作製し、そこにアクリル系湿潤剤（ビック・ケミー社製；BYK381）を0.02重量部加え、よく攪拌した。この塗布液を厚み20μmの延伸ポリプロピレンフィルム（東洋紡（株）製； パイレン）にバーコーターNo.3を使用して塗布し（塗布量：3 g/m²（固体分））、80°Cで30秒乾燥させた後、厚み40μmの直鎖状低密度ポリエチレンフィルム（東洋紡（株）製；リックス）をニップロールにより貼り合わせ、35°Cで1日間エージングすることにより積層フィルムを得た。得られた積層フィルムについてそのガスバリア性、ラミネート強度を評価した。結果を表1に示す。

尚、ガスバリア層の酸素透過係数は、0.020cc-mm/m²・day・atmであった。

【0032】

実施例2

エポキシ樹脂硬化剤Aの代わりにエポキシ樹脂硬化剤Bを66重量部用いた以外は実施例1と同様の方法で作製した。結果を表1に示す。

尚、ガスバリア層の酸素透過係数は、 $0.028\text{cc-mm/m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であった。

【0033】

実施例3

エポキシ樹脂硬化剤Aの代わりにエポキシ樹脂硬化剤Cを100重量部用いた以外は実施例1と同様の方法で作製した。結果を表1に示す。

尚、ガスバリア層の酸素透過係数は、 $0.015\text{cc-mm/m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であった。

【0034】

実施例4

エポキシ樹脂硬化剤Aの代わりにメタキシリレンジアミンとメタクリル酸メチルのモル比が約2:1のメタキシリレンジアミンとメタクリル酸メチルとの反応生成物であるエポキシ樹脂硬化剤（三菱ガス化学（株）製；ガスカミン340）を70重量部用いた以外は実施例1と同様の方法で作製した。結果を表1に示す。

尚、ガスバリア層の酸素透過係数は、 $0.040\text{cc-mm/m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であった。

【0035】

実施例5

厚み40 μm の直鎖状低密度ポリエチレンフィルム（東洋紡（株）製；リックス）の代わりに厚み40 μm のポリプロピレンフィルム（東洋紡（株）製；パイレン）を用いた以外は実施例1と同様の方法で作製した。結果を表1に示す。

【0036】

比較例1

ポリウレタン系接着剤塗布液として、ポリエーテル成分（東洋モートン（株）製；TM-329）を50重量部、ポリイソシアネート成分（東洋モートン（株）製；CAT-8B）を50重量部含む酢酸エチル溶液（固形分濃度；30重量%）を作製し、実施例1の塗布液の代わりに用いた以外は実施例1と同様の方法で作製した。結果を表1に示す。

【0037】

比較例2

メタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂の代わりにビスフェノールAのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレンジン（株）製；エピコート828）を50重量部、エポキシ樹脂硬化剤Aの代わりにエポキシ樹脂硬化剤Dを27重量部用いた以外は実施例1と同様の方法で作製した。結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

	酸素透過率 (cc/m ² ・day・atm)	水蒸気透過率 (g/m ² ・day)	ラミネート強度(g/15mm) f : OPP フィルム破壊
実施例1	7	4.4	250f
実施例2	10	4.4	250f
実施例3	5	4.4	250f
実施例4	14	4.4	250f
実施例5	7	3.0	300f
比較例1	>1000	4.5	250f
比較例2	117	4.4	80

【0039】

実施例6

実施例5で作製した積層フィルムについて高湿度下（相対湿度80%、90%）での酸素透過率、耐衝撃性、レトルト処理後の酸素透過率、外観、レトルト処理後の外観、およびヒートシール強度について評価した。結果を表2に示す。

【0040】

【表2】

		実施例6
酸素透過率 60%RH	(cc/m ² · day · atm)	7
酸素透過率 80%RH	(cc/m ² · day · atm)	10
酸素透過率 90%RH	(cc/m ² · day · atm)	20
ゲルボ一処理後酸素透過率 (cc/m ² · day · atm)		10
レトルト処理後酸素透過率 (cc/m ² · day · atm)		11
外観		透明
レトルト処理後外観		透明
ヒートシール強度	(kg/15mm)	1.7

【0041】

【発明の効果】

本発明のガスバリア性積層フィルムは、該積層フィルムを構成する可撓性ポリマーフィルムとガスバリア層が直接または印刷層を介して接していることから、各層を積層する際に接着剤層やアンカーコート層を別途設ける必要がなく、経済性や製造工程での作業性などの面で有利となる。また、該積層フィルムはガスバリア性に加え、透明性、耐衝撃性、耐レトルト処理性、ヒートシール性などの諸性能に優れており、その層間接着性については従来用いられてきたポリウレタン系接着剤を使用した場合とほぼ同等の性能を有していることから、非ハロゲン系ガスバリア材料として様々な用途に応用される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガスバリア性に加え、透明性、耐衝撃性、耐レトルト処理性、ヒートシール性などの諸性能に優れ、内容物の保存を目的とした食品や医薬品などの包装材料に使用されるガスバリア性積層フィルムを提供する。

【解決手段】 2つの外層をそれぞれ構成する可撓性ポリマーフィルム層と、少なくとも1層の中間層を構成するガスバリア層を含むガスバリア性積層フィルムであって、該ガスバリア層がエポキシ樹脂をエポキシ樹脂硬化剤により硬化させたフィルム層であり、該ガスバリア層の少なくともいずれか一方の面が可撓性ポリマーフィルム層と直接または印刷層を介して接することを特徴とするガスバリア性積層フィルム。

【選択図】 無

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2001-104281
受付番号 50100488523
書類名 特許願
担当官 第六担当上席 0095
作成日 平成13年 4月 4日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】 平成13年 4月 3日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

氏 名 三菱瓦斯化学株式会社